

УДК 544.77

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ: СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2023 г. Б. Н. Хлебцов*

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, ФИЦ “Саратовский научный центр РАН” (ИБФРМ РАН), пр. Энтузиастов, д. 13, Саратов, 410049 Россия

**e-mail: khlebtsov_b@ibppm.ru*

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023291223600426, EDN: ЕКМККН

Дан краткий анализ современного состояния исследований в области формирования, изучения свойств и практического применения функциональных наночастиц. Основной акцент сделан на работах, проводимых российскими научными группами и опубликованных в “Коллоидном журнале” в последние два года.

Разработка новых типов функциональных материалов является одним из наиболее востребованных направлений современной химической науки. В последние десятилетия особый интерес прикован к использованию различных видов наночастиц как в фундаментальных исследованиях, так и в практических технологиях. Резко возросшее в последние годы количество работ в области химии структур и частиц с размерами от единиц до сотен нанометров связано с уникальными физико-химическими свойствами таких объектов. Чрезвычайно высокое отношение площади поверхности к объему и наличие большого количества активных атомов в приповерхностном слое делает химическую природу наночастиц принципиально отличной как от объемного образца, так и от отдельных атомов и молекул. Характерными примерами таких необычных свойств являются плазмонный резонанс металлических наночастиц и размерно-зависимая флуоресценция полупроводниковых квантовых точек.

Успехи коллоидной химии последних лет позволяют получать наночастицы из широчайшего круга материалов, включая керамику, металлы, полимеры, углерод, кремний, оксиды различных соединений, органические молекулы и многие другие. Существуют два основных подхода к получению наночастиц: “сверху–вниз” и “снизу–вверх”. В первом случае реализуются физические методы измельчения объемных образцов до наноразмеров, такие как лазерная абляция или перемалывание в шаровых мельницах. Преимуществом этих

подходов является возможность получения химически чистых образцов из широкого круга материалов и отсутствие загрязнения окружающей среды продуктами реакции. Однако проблемы контроля размеров и особенно формы получаемых частиц существенно ограничивают потенциал физических методов диспергирования объемных образцов. При реализации механизма “снизу–вверх” наночастицы получают методами коллоидной химии из молекулярных соединений-прекурсоров путем реакций восстановления, конденсации, гидролиза, замещения и других. Очевидно, что при синтезе в жидкой фазе наиболее вероятной формой наночастиц будет квазисферическая. Ключевым параметром для синтеза изодисперсных наночастиц заданной формы является выбор поверхностных лигандов. Лиганды играют множество ролей, начиная от регулирования растворимости и доступности активных компонентов во время синтеза и заканчивая постсинтетической минимизацией поверхностной энергии. С этой точки зрения исследование фундаментальных основ взаимодействия поверхности наночастиц с различными органическими соединениями является не менее важной задачей, чем разработка новых протоколов синтеза. Именно такие исследования открыли возможность получения всевозможных видов объектов: наносфер, нанокубов, наностержней, нанозвезд, нанопризм, нанопроволок и даже таких экзотических форм, как “наноожерелья” или “нанооригами”.

При разработке методов синтеза определенного вида частиц основной фокус исследования смещен на дизайн уникальных физических или химических свойств, а с точки зрения практических применений — на функции наночастиц. Следует отметить, что наночастицы сами по себе могут быть функциональными, например, хорошо известны плазмонно-резонансные, флуоресцентные и суперпарамагнитные наночастицы. С другой стороны, наночастицы могут выступать в

роли пассивных носителей, а соответствующие функции им придают адсорбированные или включенные внутрь молекулы. Процедуры инкорпорации или адсорбции активных молекул принято называть “функционализацией” наночастиц. Примером таких объектов могут служить силикатные наночастицы, допированные флуоресцентными молекулами. Популярным направлением современной нанотехнологии является получение так называемых многофункциональных наночастиц. Например, в биомедицине многообещающие результаты получены с использованием многофункциональных наноматериалов, соединяющих различные диагностические и терапевтические модальности в одной наночастице. В последние годы использование таких частиц в практике даже выделяется в отдельное направление — “тераностика”.

Предлагаемый вниманию читателей специальный выпуск Коллоидного журнала “Коллоидная химия функциональных наночастиц”, а также ряд наиболее интересных статей в Коллоидном журнале за 2021–2023 годы описывают вклад российской научной школы в развитие междисциплинарного подхода в области синтеза, функционализации и исследования физико-химических свойств наночастиц.

Несмотря на более чем вековую историю разработки методов синтеза серебряных наночастиц, простой и воспроизводимый протокол получения монодисперсных серебряных коллоидов остается актуальной задачей. В работе Урюпиной и соавт. [1] предложен способ синтеза серебряных наночастиц с использованием олигохитозана в качестве восстановителя и стабилизатора. В результате получались монодисперсные наночастицы с диаметрами от 45 до 90 нм. Полученные наночастицы содержат большое количество аминных групп на поверхности, что существенно облегчает их дальнейшую функционализацию биополимерами.

В работе Паламарчука и соавт. [2] разработан метод микрокапсуляции растительных масел с использованием наночастиц природного гидротермального кремнезема. Показано, что полученные эмульсии Пикеринга обладают большей механической устойчивостью по сравнению с модельным углеводородом за счет электростатического отталкивания наночастиц в составе оболочки.

Золотые наночастицы размером 1–3 нм, полученные по методу Даффа, представляют большой интерес для множества каталитических приложений. Хорошо известно, что стабилизированные фосфонием золотые нанокластеры при хранении увеличиваются в размере до десятков нанометров. В работе Карцевой и соавт. [3] исследованы особенности кинетики роста таких частиц в щелочных растворах аммиака. Показано, что, варьируя концентрацию аммиачной воды и время предварительной выдержки исходного золя, можно

управлять размером и степенью дисперсности итоговых частиц путем разрушения стабилизирующих фосфиновых комплексов золота с последующим формированием его аммиачных комплексов.

Работа Салаватова и соавт. [4] посвящена определению оптимальных параметров химической реакции для получения стабильных органо-кремнеземных функциональных оболочек на поверхности золотых наностержней. Основными факторами, обеспечивающими формирование однородных органо-кремнеземных оболочек заданной толщины, являются температура реакционной смеси (40°C), концентрация этанола (20%) и дробное добавление меркаптопропилтриметоксисилана. Показано, что полученные в результате наночастицы могут служить высокочастотными контейнерами для противоракового препарата цисплатина.

В работе Спирина и соавт. [5] исследуется метод синтеза золотых наностержней в бинарной смеси бромиды цетилтриметиламмония и бензилзамещенных ПАВ. Длина волны плазмонного резонанса полученных частиц была в диапазоне 750–1150 нм и зависела от молярного соотношения различных ПАВ. Показано, что при использовании бензилдиметилгексадециламмония хлорида выход наностержней в реакции был выше и достигал 95%, однако при использовании бензилдиметилтетрадециламмония хлорида удается синтезировать частицы с большим осевым отношением.

Работа Настулявичус и соавт. [6] посвящена анализу возможностей лазерных методов, которые позволяют одностадийно осуществлять одновременно создание и диспергирование частиц в жидкой среде, а также исследованию параметров лазерной абляции для получения коллоидов золота и серебра. Для построения полной картины физических процессов исследовались различные диапазоны длительностей, энергий и частоты следования импульсов. В качестве параметра, характеризующего эффективность абляции, было предложено использовать произведение объема коллоидного раствора на коэффициент экстинкции в области межзонных переходов. Следует отметить, что данный коэффициент пропорционален концентрации атомов металла и мало зависит от размеров и формы наночастиц. Наибольшая эффективность при сравнении субпико-, пико- и наносекундной лазерной генерации золотых наночастиц наблюдается для более длительных импульсов. Вместе с тем, эффективность на единицу энергии для пикосекундной генерации наночастиц, свободной от влияния нелинейных эффектов, оказывается выше на 1–2 порядка, чем для наносекундной. Исследованы устойчивость, размерные и электрохимические параметры золотых и серебряных наночастиц, генерируемых в деионизированной воде.

В работе Коваленко и соавт. [7] изучено взаимодействие с водной средой наночастиц оксидов железа, отвечающих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным соотношением катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Наночастицы оксидов железа получали методами коллоидной химии при различных условиях, таких как барботирование аргоном, ультразвуковое воздействие, добавление поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты). Обнаружена зависимость размеров агрегатов наночастиц и их дзета-потенциала при разбавлении полученных нанопорошков до концентрации в диапазоне 100–0.001 мг/мл. Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что поверхность нанопорошка, практически соответствующего фазовому составу магнетита, характеризуется преобладанием кислотных центров Льюиса, образованных катионами железа Fe^{3+} и обуславливающих резкое снижение pH при диспергировании порошка в воде. Для нанопорошков с большим содержанием Fe^{2+} характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам, и более плавное снижение pH.

Работа Сафронова и соавт. [8] посвящена синтезу магнитных наночастиц никеля методом электрического взрыва проволоки. Продемонстрирована возможность получения сферических наночастиц размерами 30–150 нм, покрытых углеродной и биополимерной оболочками толщиной около 4 нм. Исследованы концентрационные зависимости толщины полимерной оболочки для двух типов полисахаридов: агарозы и геллана. При формировании оболочки на основе агарозы рост концентрации полисахарида в модифицирующем растворе приводил к закономерному росту количества осаждаемого углерода. При использовании в качестве модификатора геллана рост концентрации полисахарида приводил сначала к росту, а потом к снижению количества осаждаемого углерода.

Работа Паламарчука и соавт. [9] является развитием методологии получения эмульсий Пикеринга, представленной в работе [2]. Для стабилизации масляной фазы применялся подход, основанный на использовании двух типов наночастиц с разными значениями дзета-потенциала, положительно заряженных наночастиц $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и отрицательно заряженных детонационных наноалмазов. Преимущество использования гетероагрегатов заключается в возможности регулировки размеров капель эмульсии, в том числе продемонстрировано получение капель субмикронных размеров без использования ПАВ в мягких условиях (pH 6–8).

Наночастицы платины являются одними из наиболее эффективных катализаторов при синтезе многих органических соединений, а также в реакциях окисления. Однако образование оксидных пленок на поверхности металла может снижать их функциональность. В работе Баймухамбетовой и

соавт. [10] исследовались продукты адсорбции азота на поверхности единичных наночастиц Pt, синтезированных на высокоориентированном пиролитическом графите. Исследования проводились методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, а также Оже-спектроскопии. Показано изменение локализации оксидной пленки на поверхности наночастиц платины при увеличении экспозиции образца в оксиде азота.

В работе Лернера и соавт. [11] исследовался электрокинетический потенциал и антибактериальные свойства ZnO/Ag , Cu/Ag и TiO_2/Ag наночастиц. Данные объекты были получены методом совместного электрического взрыва двух свитых проволок в инертной или кислородсодержащей атмосфере по аналогии с работой [8]. В зависимости от условий синтеза наночастицы имели морфологию янус-наночастиц или гетерофазных наночастиц с равномерным распределением компонентов. Показано, что гетерофазные наночастицы имеют высокий положительный электрокинетический потенциал, янус-наночастицы обладают невысоким положительным электрокинетическим потенциалом, а декорированные серебром наночастицы имеют высокий отрицательный потенциал по сравнению с механическими смесями наночастиц. Установлено, что антибактериальное действие выше у наночастиц с более положительным электрокинетическим потенциалом.

В работе Волковой и соавт. [12] восстановлением хлоридов железа в присутствии макропористого стекла получены порошки магнетита с различным содержанием Fe_3O_4 . Исследована морфология и состав магнитных наночастиц. Установлено, что специфичность катиона никеля к поверхности исследуемых оксидов приводит к появлению сложных зависимостей дзета-потенциала от кислотности и ионной силы раствора.

Статья Дементьевой и Карцевой [13] представляет собой обзор современного состояния исследований в области термоплазмоники с использованием золотых и серебряных наночастиц. Обсуждаются фундаментальные аспекты лазерного нагрева наночастиц, основные стратегии для получения металлических наночастиц с заданными размерами, формой и положением плазмонного резонанса. Анализируются экспериментальные и теоретические данные фотоконверсии для различных видов наночастиц и обсуждаются успехи в использовании фототермической терапии для лечения онкологических заболеваний, тераностики сердечнососудистых заболеваний, бактериальных инфекций, в области офтальмологии, болезней центральной нервной системы и для доставки лекарств.

Наконец, в нашей недавней работе [14] использован многостадийный метод Штобера для

получения монодисперсных силикатных наночастиц с контролируемым размером в диапазоне от 50 нм до 3 мкм. Показано, что методология постадийного доразрастворения “зародышевых” частиц позволяет получать функциональные наночастицы с включенными в силикатную матрицу флуоресцентными молекулами и репортерами гигантского комбинационного рассеяния.

Синтез, исследование физикохимических свойств и применение функциональных наночастиц требует междисциплинарного подхода и усилий специалистов в области химии, физики, материаловедения, медицины и других наук. Мы надеемся, что этот номер принесет новые идеи, которые будут способствовать дальнейшему развитию и увеличению творческого потенциала российских ученых в данных областях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хотелось бы выразить благодарность всем авторам статей, опубликованных в данном спецвыпуске “Коллоидного журнала”, рецензентам за уделенное время и ценные рекомендации, членам редколлегии за помощь при подготовке номера.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Тихонов В.Е., Жаворонков Е.С., Сенчихин И.Н. Формирование наночастиц серебра в водных растворах олигохитозанов // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 114–122. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010146>
2. Паламарчук К.В., Букреева Т.В., Калашикова И.В., Зеленков В.Н., Потапов В.В. Инкапсулирование масляных фаз различного состава в оболочку из наночастиц природного гидротермального кремнезема и полиэлектролитных слоев // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 2. С. 197–204. <https://doi.org/10.31857/S0023291221020087>
3. Карцева М.Е., Шишмакова Е.М., Дементьева О.В., Рудой В.М. Рост фосфониевых наночастиц золота в щелочной среде: кинетика и механизм процесса // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 6. С. 644–650. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060057>
4. Салаватов Н.А., Большакова А.В., Морозов В.Н., Колыванова М.А., Исагулиева А.К., Дементьева О.В. Золотые наностержни с функционализированной органокремнеземной оболочкой: синтез и перспективы применения в тераностике опухолей // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 1. С. 97–104. <https://doi.org/10.31857/S0023291222010104>
5. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Лизунова А.А., Разумов В.Ф. Синтез наностержней золота в бинарной смеси катионных поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 1. С. 105–113. <https://doi.org/10.31857/S002329122201013X>
6. Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600037>
7. Коваленко А.С., Шилова О.А., Николаев А.М., Мякин С.В. Сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 3. С. 319–327. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600116>
8. Сафронов А.П., Бекетов И.В., Багазеев А.В., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Терзиян Т.В., Зубарев А.Ю. *In situ* капсуляция наночастиц никеля оболочкой полисахаридов при получении методом электрического взрыва проволоки // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 463–475.
9. Паламарчук К.В., Паламарчук Н.П., Букреева Т.В. Стабилизация эмульсий Пикеринга гетероагрегатами детонационных наноалмазов и наночастиц SiO₂ // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 453–462.
10. Баймухамбетова Д., Гатин А.К., Озерин С.А., Гришин М.В. Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 403–409.
11. Лернер М.И., Бакина О.В., Казанцев С.О., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В. Бикомпонентные сербросодержащие наночастицы: связь морфологии и электрокинетического потенциала // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 443–452.
12. Волкова А.В., Лопатина Е.С., Соловьева Е.В., Ермакова Л.Э. Влияние содержания магнетита и специфичности ионов никеля(II) на электрокинетические свойства композитов на основе пористых кремнеземных частиц // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 410–423.
13. Дементьева О.В., Карцева М.Е. Наночастицы благородных металлов в биомедицинской термоплазмонике // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 4. С. 424–442.
14. Хлебцов Б.Н., Буров А.М. Синтез монодисперсных силикатных частиц методом контролируемого доразрастворения // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 3. С. 376–389. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600293>